

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/003551

International filing date: 31 December 2004 (31.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2003-0101621
Filing date: 31 December 2003 (31.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 14 February 2005 (14.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.**

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0101621 호
Application Number 10-2003-0101621

출 원 년 월 일 : 2003년 12월 31일
Date of Application DEC 31, 2003

출 원 인 : 에스케이케미칼주식회사
Applicant(s) SK CHEMICALS. CO., LTD.

2005 년 1 월 14 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0001

【제출일자】 2003.12.31

【발명의 명칭】 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조 방법

【발명의 영문명칭】 Method for preparing polyester copolymer containing amide link

【출원인】

 【명칭】 에스케이케미칼주식회사

 【출원인코드】 1-1998-002067-1

【대리인】

 【성명】 이상헌

 【대리인코드】 9-1998-000453-2

 【포괄위임등록번호】 2000-043807-5

【발명자】

 【성명의 국문표기】 황정준

 【성명의 영문표기】 HWANG, Jeoung Jun

 【주민등록번호】 701119-1019323

 【우편번호】 431-085

 【주소】 경기도 안양시 동안구 범계동 우성아파트 308-807

 【국적】 KR

【발명자】

 【성명의 국문표기】 김종량

 【성명의 영문표기】 KIM, Jong Ryang

 【주민등록번호】 630921-1101122

 【우편번호】 441-704

 【주소】 경기도 수원시 권선구 금곡동 LG빌리지아파트 201-1901

 【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.
대리인
이상헌 (인)

【수수료】

【기본출원료】 13 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권 주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 0 항 0 원

【합계】 29,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

폴리에스테르 성분과 아미드 성분의 상용성 (compatibility)을 향상시켜, 두 성분의 상분리 문제를 감소시킬 수 있는 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법이 개시된다. 이와 같은 폴리에스테르 공중합체의 제조방법은 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머와 환형 구조의 아미드 모노머를 중합하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 상기 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머는 언힌더드 아민의 존재 하에 비스(히드록시알킬)에스테르와 디카르복실산 클로라이드를 반응시켜 얻으며, 상기 비스(히드록시알킬)에스테르는 폴리에스테르 중합체를 해중합하여 얻는 것이 바람직하다. 또한 상기 환형 구조의 아미드 모노머는 상기 환형 구조의 탄소수가 2 이상인 ϵ -카프로락탐이고, 상기 마이크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머의 사용량은 마이크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머 및 상기 환형 아미드 모노머 전체에 대하여 중량비로 5 내지 99%인 것이 바람직하다.

【색인어】

아미드, 폴리에스테르, 해중합, 공중합체, 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머, ϵ -카프로락탐

【명세서】

【발명의 명칭】

아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법 {Method for preparing polyester copolymer containing amide link}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리에스테르 성분과 아미드 성분의 상용성 (compatibility)을 향상시켜, 두 성분의 상분리 문제를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 폴리에스테르 성분과 아미드 성분의 종류 및 함량을 조절함에 의하여 다양한 용도로 사용될 수 있는 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

<2> 폴리에스테르계 수지와 폴리아미드계 수지는 일반적으로 서로 상용성이 좋지 않아, 블렌딩 (Blending) 시 상분리되기 쉬우며, 용융 블렌딩 (Melt Blending) 등의 방법으로 에스테르화 (esterification) 반응을 유도하거나, 각각의 모노머를 중합 반응시키더라도 양호한 물성의 공중합체를 얻기 어렵다. 또한 투명 폴리에스테르의 경우에는 아미드 성분이 포함됨으로 인하여 투명성이 저하되는 문제가 발생하기도 한다. 따라서, 폴리에스테르계 수지와 폴리아미드계 수지의 상용성을 향상시켜, 두 수지의 물리적 특성을 보완한 공중합체를 합성하기 위한 많은 연구가 수행되어 왔다. 예를

들면, 일본 특개소 51-103191에는 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutylene terephthalate: PBT)와 Nylon 6를 용융 블렌딩한 다음, 고상 중합하여, 공중합체의 기계적 물성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 또한 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate: PET)와 Nylon 66를 용융 블렌딩 하면서, p-톨루엔설폰 (TsOH)을 사용하여 에스테르-아미드 (Ester-Amide) 교환 반응을 유도함으로써 공중합체를 형성하는 방법도 알려져 있다. 또한 폴리에스테르와 나일론의 특성을 모두 가지는 상용화된 제품으로는 MXDA (m-xylylenediamine)과 아디프산 (Adipic Acid)을 중축합하여 합성한 MXD6가 가스 차단성 물질로 시판되고 있으며, 폴리아릴레이트 (polyarylate)와 나일론의 혼합체 (Alloy)인 X-9가 내충격성 개량제로 시판되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <3> 본 발명의 목적은 상용성이 우수한 폴리에스테르 성분 및 아미드 성분을 사용함으로써, 두 성분의 상분리 문제를 감소시킬 수 있는 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <4> 본 발명의 다른 목적은 폴리에스테르 성분과 아미드 성분의 종류 및 함량을 조절함에 의하여 다양한 용도로 사용될 수 있는 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.
- <5> 본 발명의 또 다른 목적은 투명성이 양호할 뿐만 아니라, 환경적, 경제적으로 유용한 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

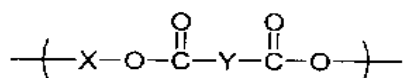
<6> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머와 환형 구조의 아미드 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법을 제공한다.

<7> 여기서, 상기 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머는 언힌더드 아민의 존재 하에 비스(히드록시알킬)에스테르와 디카르복실산 클로라이드를 반응시켜 얻으며, 상기 비스(히드록시알킬)에스테르는 폴리에스테르 중합체를 해중합하여 얻는 것이 바람직하다. 또한 상기 환형 구조의 아미드 모노머로는 상기 환형 구조의 탄소수가 2 이상인 ϵ -카프로락탐이고, 상기 마이크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머의 사용량은 마이크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머 및 상기 환형 아미드 모노머 전체에 대하여 중량비로 5 내지 99%인 것이 바람직하다.

<8> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

<9> 본 발명에 따른 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법은 반응 원료로서 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머 (macrocyclic polyester oligomer)와 환형 구조의 아미드 모노머를 사용한다. 본 발명에 사용되는 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머는 하기 화학식 1의 반복 단위를 포함한다.

<10> 【화학식 1】



- <11> 상기 식에서, X는 탄소수 2-6개의 알킬렌 라디칼 또는 옥시알킬렌 라디칼이고, Y는 지방족, 방향족 또는 지환족(alicyclic) 라디칼, 바람직하게는 페닐렌 라디칼이며, 본 발명에 사용되는 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머에 있어서, 상기 반복단위의 개수는 1 내지 50개, 바람직하게는 2 내지 20개, 더욱 바람직하게는 4 내지 20개이다.
- <12> 이와 같은 마크로사이클릭 폴리(알킬렌디카르복실레이트) (macrocyclic poly(alkylene dicarboxylate)) 올리고머는 분쇄형 폴리에스테르의 중합원료로서 사용된 바 있으며 (미국 특허 5,389,719호 참조), 미국특허 제5,231,161호에 개시된 바와 같이, 언힌더드(unhindered) 아민의 존재 또는 언힌더드 아민 및 트리에틸아민(triethylamine)과 같은 3차(tertiary) 아민 혼합물의 존재 하에서, 비스(4-히드록시부틸)테레프탈레이트 (bis(4-hydroxybutyl) terephthalate) 등의 비스(히드록시알킬)에스테르 (bis(hydroxyalkyl) ester)와 테레프탈로일 클로라이드 (terephthaloyl chloride) 등의 디카르복실산 클로라이드(dicarboxylic acid chloride)를 반응시켜 얻을 수 있다. 상기 폴리에스테르 올리고머의 제조에 사용되는 비스(히드록시알킬)에스테르는 폴리에스테르 중합체의 화학적 리사이클 과정인 해중합을 통하여 얻는 것이 바람직하다. 이와 같은 해중합에 사용되는 폴리에스테르로는 폴리에스테르 중합체 성형물, 폴리에스테르 성형 공정 중 또는 폴리에스테르 중합 중에 발생한 폴리에스테르 폐기물(waste)을 분쇄한 폴리에스테르 플레이크(flake)를 사용할 수 있다. 이와 같이 얻은 폴리에스테르 분쇄 입자를 반응기에 넣고, 에틸렌글리콜(ethyleneglycol) 등의 글리콜계 화합물을 과량 (폴리에스테르 분쇄입자 100중량부에 대하여 약 100 내지 300 중량부) 첨가하고, 가압하면서 반응시킨다. 이때 필요에 따

라 일정량의 해중합 촉매를 반응기에 투입할 수 있으며, 이와 같은 해중합 촉매로는 안티몬계, 타이타늄계, 게르마늄계 등 공지의 다양한 촉매를 사용할 수 있고, 타이타늄계 촉매를 사용하면 더욱 바람직하다. 폴리에스테르의 해중합을 위한 가압 조건은 반응기의 내구성에 따라 달라지나, 반응기가 허용하는 범위 내에서 최대한 가압하는 것이 좋으며, 예를 들면 1.5 내지 2.5kgf/cm²의 압력에서 실시할 수 있다. 또한 해중합 반응은 일반적인 폴리에스테르 중합 온도에서 수행될 수 있으며, 예를 들면 약 250 내지 320℃의 범위에서 실시할 수 있다. 이와 같이 해중합을 통해 얻은 비스(히드록시알킬)에스테르를 메틸렌클로라이드(methylene chloride) 등의 유기 용매에 첨가하여 용액을 만들고, 별도로 클로로벤젠(chlorobenzene) 등의 유기 용매와 혼합한 테레프탈로일 클로라이드 용액을 준비한다. 다음으로 트리에틸아민 등의 3차 아민과 1,4-디아자비시클로옥탄(diazabicyclo octane) 등의 언힌더드 아민을 메틸렌클로라이드에 첨가하여 제조한 용액에, 상기에서 준비된 두 용액을 약 30 내지 40분에 걸쳐 상온에서 교반하면서 동시에 투입하고, 추가로 5 내지 10분 더 교반한 뒤, 여과 및 건조하면 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머를 얻을 수 있다. 이와 같은 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머는 미국특허 제5,756,644호에 개시된 바와 같이, 상기 화학식 1의 반복 단위를 포함하는 모노머를 고체 담체에 지지시킨 후, 축중합하여 선형 폴리에스테르 중합체로 합성할 수도 있다.

<13> 본 발명에 따른 폴리에스테르 공중합체의 제조방법에 사용되는 환형 구조의 아미드 모노머로는 환형 구조를 가지며 개환 중합을 할 수 있는 아미드 모노머를 사용하며,

구체적으로는 상기 환형 구조의 탄소수가 2 이상인 아미드 모노머, 더욱 구체적으로는 ϵ -카프로락탐 (caprolactam)을 사용할 수 있다.

<14> 상기 폴리에스테르 올리고머와 상기 아미드 모노머의 반응은 질소분위기에서 상기 폴리에스테르 올리고머를 용융시킨 후, 필요에 따라 소정량의 수분을 포함하는 아미드 모노머를 첨가하고, 교반하여 수행할 수 있다. 이때 상기 마이크로싸이클릭 폴리에스테르 올리고머의 사용량은 마이크로싸이클릭 폴리에스테르 올리고머 및 상기 환형 아미드 모노머 전체에 대하여 중량비로 1 내지 99%이고, 바람직하게는 5 내지 99%, 더욱 바람직하게는 10 내지 90%이다. 상기 중량비는 요구 물성에 따라 차별화될 수 있는데, 만일 상기 폴리에스테르 올리고머의 사용 비율이 1중량% 미만이면 폴리에스테르 올리고머에 의한 공중합물의 차별화된 요구 물성을 충분히 얻을 수 없고, 또한 99중량%를 초과하면 아미드 모노머에 의한 공중합물의 차별화된 물성 변화가 미소해지는 문제가 있다. 그런데 특히, 폴리에스테르에 비하여 아미드 모노머는 소량 도입하여도 폴리에스테르에 대한 물성의 변화가 상대적으로 크다. 또한 상기 폴리에스테르 올리고머와 상기 아미드 모노머의 반응 온도는 120 내지 300℃, 바람직하게는 150 내지 260℃이며, 만일 상기 반응온도가 120℃ 미만인 경우에는 반응이 일어나기 어려운 문제가 있고, 300℃를 초과하면 열분해가 발생할 우려가 있다. 이때 필요에 따라 안티몬계, 게르마늄계, 타이타늄계 촉매 등 통상적인 중합 촉매를 최종 공중합체의 요구 물성에 따라 0 내지 300ppm, 바람직하게는 1 내지 300ppm의 양으로 사용할 수 있으며, 반응 분위기는 질소 순환 또는 진공으로서, 반응기의 설계 또는 원하는

중합도에 따라 선택되고, 반응 시간 역시 설계된 중합 장치와 원하는 중합도에 따라 다양하게 조절될 수 있다.

<15> 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<16> [실시예 1]

<17> 먼저, 폴리에스테르 성형 제품을 잘 세정하고, 분쇄기로 잘게 부수어, 분쇄 입자를 얻은 다음, 분쇄 입자 50g 및 에틸렌글리콜 100g 을 반응기에 투입하였다. 반응기에 타이타늄계 촉매인 테트라부틸 티타네이트 (Tetrabutyl Titanate)를 0.5g 투입하고, 약 290℃, 2.0 kgf/cm²의 압력에서 교반하면서 해중합을 3시간 동안 실시하고, 해중합 후 잔여 에틸렌글리콜을 증류탑을 통하여 배출하여 비스(히드록시알킬)에스테르를 준비하였다. 얻어진 비스(히드록시알킬)에스테르 10g에 메틸렌클로라이드 30 ml를 첨가하여 용액을 만들고, 이와는 별도로 테레프탈로일클로라이드 7g과 클로로벤젠 30ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조한 다음, 두 용액을 트리에틸아민 80g 및 1,4-디아자비시클로 옥탄 300 mg 을 포함하는 메틸렌클로라이드 250ml 용매에 약 30분에 걸쳐 교반하면서 첨가하였다. 이때 반응기의 온도는 상온으로 유지하였다. 이후 추가로 10분 정도 더 교반한 다음, 여과하고, 염산 수용액 및 순수물로 세정한 다음, 다시 상분리 여지를 이용하여 여과하고, 진공 건조법으로 용매를 제거하여 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머를 제조하였다.

<18> 얻어진 폴리에스테르 올리고머 40g을 원형 플라스크에 넣고 가열 맨틀을 사용하여 내부 온도를 240℃로 유지하면서, 상압에서 질소를 유입시켜 질소 분위기를 만들되, 일정량의 질소가 흘러나가도록 하여 질소를 순환시켰다. 여기에 5wt%의 수분을 흡수시킨 ε-카프로락탐 파우더 5g을 첨가하고, 온도를 240℃로 유지하면서 30 rpm의 속도로 교반하였다. 반응물의 점도 상승에 따라 교반 속도가 감소하여도 30rpm을 일정하게 유지하도록 교반기의 출력을 조절하였다. 1시간 반응 후, 약간 노란색을 띤 반응물을 얻었으며, 얻어진 반응물을 차가운 물이 담긴 배쓰(bath)에서 급냉하여 샘플을 얻은 뒤, 이를 잘 건조하고 GPC를 이용하여 분자량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<19> [실시예 2]

<20> ε-카프로락탐 파우더를 10g 첨가하고, 30분간 반응 시킨 후, 에틸렌글리콜 에 용해시킨 안티몬계 촉매 100ppm을 반응기에 투입한 다음, 1시간 더 반응시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 샘플을 얻은 뒤, 이를 잘 건조하고 GPC를 이용하여 분자량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<21> [실시예 3]

<22> 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 1시간 30분 동안 반응을 진행하되, 초기 30분 동안 질소 분위기에서 반응을 진행하고, 안티몬계 촉매를 투입한 후, 1시간 동안 0.1

torr의 진공 상태에서 반응을 진행하여, 샘플을 얻은 뒤, 이를 잘 건조하고 GPC를 이용하여 분자량을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<23> 【표 1】

No.	Mw	Mw/Mn
실시예 1	85,000	2.95
실시예 2	112,000	3.27
실시예 3	165,400	3.12

<24> 상기 표 1로부터, 실시예 1 내지 3의 중합 방법으로 높은 분자량의 공중합체가 얻어지며, 촉매를 가하거나, 진공을 부여하면, 더 높은 분자량을 가지는 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<25> 이상 상술한 바와 같이, 통상적으로 폴리에스테르와 아미드는 중합 반응 메커니즘이 다르고, 상호 친화성이 떨어져, 공중합이 용이하지 않으나, 본 발명에서 사용된 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머와 환형 구조의 아미드 모노머는 모두 개환 중합이라는 동일한 반응 메커니즘을 통하여 반응한다. 따라서, 본 발명은 현재까지 시도된 다른 공중합법 보다 이들 두 성분 상호 간의 반응 친화성을 월등히 향상시킬 수 있으며, 중합 시간을 50%이상 감소시키고 생산성을 크게 향상시킬 수 있다. 본 발명의 방법에 따라 제조한 폴리에스테르 공중합체는 원료의 사용 비율과 반응 조건을 조절하여 다양한 물성을 가지도록 할 수 있으며, 종래의 중합 또는 혼련으로 제조된 폴리에스테르-나이론의 공중합체를 대체하여, 플라스틱 성형 제품, 용기, 시이트 (Sheet),

필름 (Film), 섬유 (fiber, Filament) 등 다양한 용도로 사용될 수 있다. 아울러 본 발명은 폴리에스테르를 해중합하여 비스 (히드록시알킬) 에스테르를 얻으므로, 폴리에스테르 폐기물을 재활용하는 친환경적인 공정을 이용한다는 장점이 있다.

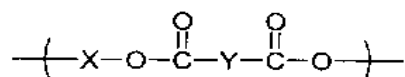
【특허청구범위】

【청구항 1】

마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머와 환형 구조의 아미드 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 아미드 결합을 포함하는 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머는 하기 화학식으로 표현되는 반복 단위를 포함하는 것인 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.



상기 식에서, X는 탄소수 2-6개의 알킬렌 라디칼 또는 옥시알킬렌 라디칼이고, Y는 지방족, 방향족 또는 지환족 라디칼이며, 상기 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머에 있어서, 상기 반복단위의 개수는 1 내지 50개이다.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 마크로사이클릭 폴리에스테르 올리고머는 언힌더드 아민의 존재 하에 비스(히드록시알킬)에스테르와 디카르복실산 클로라이드를 반응시켜 얻는 것인 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 비스(히드록시알킬)에스테르는 폴리에스테르 중합체를 해중합하여 얻는 것인 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 5】

제3항에 있어서, 상기 환형 구조의 아미드 모노머는 상기 환형 구조의 탄소수가 2 이상인 ϵ -카프로락탐인 것인 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 마이크로싸이클릭 폴리에스테르 올리고머의 사용량은 마이크로싸이클릭 폴리에스테르 올리고머 및 상기 환형 아미드 모노머 전체에 대하여 중량비로 5 내지 99%인 것인 폴리에스테르 공중합체의 제조방법.